

550916

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005年4月21日 (21.04.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/035621 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08G 63/80, 63/183 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/014777
- (22) 国際出願日: 2004年9月30日 (30.09.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-349665 2003年10月8日 (08.10.2003) JP (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社アイエス (AIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒105-0001 東京都港区虎ノ門1丁目18番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 稲田 修司 (IN-ADA, Shuji) [JP/JP]; 〒105-0002 東京都港区愛宕2丁目3番1号 Tokyo (JP). 佐藤 菊智 (SATO, Kikuchi) [JP/JP]; 〒720-2411 広島県福山市加茂町中野3丁目68番地 Hiroshima (JP).
- (74) 代理人: 大島 正孝 (OHSHIMA, Masataka); 〒160-0004 東京都新宿区四谷四丁目3番地 福屋ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FOR MOLDING AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 成形用ポリエチレンテレフタレートおよびその製造方法

(57) Abstract: A process for producing polyethylene terephthalate for molding which has a reduced cyclic trimer content. The process for producing polyethylene terephthalate for molding comprises (1) a condensation step in which bis(2-hydroxyethyl) terephthalate having an ion content of 10 ppm or lower and an acid value of 30 mg-KOH/g or lower is condensed to form an oligomer having an average degree of polymerization of 4 to 10, (2) a melt polymerization step in which the oligomer is melt-polymerized to obtain a prepolymer having an intrinsic viscosity of 0.50 to 0.65, and (3) a solid-phase polymerization step in which pellets of the prepolymer are crystallized and then polymerized at 190 to 230°C by solid-phase polymerization to produce polyethylene terephthalate having an intrinsic viscosity of 0.65 or higher. Also provided is polyethylene terephthalate for molding which has been obtained by the process and has specific properties.

(57) 要約: 本発明は、環状三量体の含有量の少ない成形用ポリエチレンテレフタレートを製造する方法を提供することを目的とする。本発明は、(1)イオン含有量が10ppm以下、酸価が30mgKOH/g以下であるビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート縮合させて平均重合度4~10のオリゴマーとする縮合工程、(2)該オリゴマーを溶融重合させて固有粘度0.50~0.65のプレポリマーとする溶融重合工程、および(3)該プレポリマーのペレットを結晶化させてから190~230°Cの温度で固相重合させ、固有粘度が0.65以上であるポリエチレンテレフタレートとする固相重合工程、からなる成形用ポリエチレンテレフタレートの製造方法およびかかる方法により得られる特定の性質を有する成形用ポリエチレンテレフタレートである。

WO 2005/035621 A1

## 明 細 書

## 成形用ポリエチレンテレフタレートおよびその製造方法

## 5 技術分野

本発明は成形用ポリエチレンテレフタレートの製造方法に関し、さらに詳しくはビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレートを出発原料とした、環状三量体の含有量の少ない成形用ポリエチレンテレフタレートの製造方法に関する。また本発明は成形用ポリエチレンテレフタレートに関する。

## 10

## 背景技術

ポリエチレンテレフタレート（以下、PETと略称することがある）は、物理特性、化学特性に優れることから、種々の用途、例えば繊維、フィルム（含シート）、容器、電気部品等の素材として、大量に生産され、かつ広い用途に使用されている。特に、ボトルはその需要が急速に拡大している。

一口にPETといっても、要求される特性は用途によって異なる。例えば、ボトル用のPETは、ボトル特性（透明性、強靱性、フレーバー性等）、成形性等から、衣料用繊維、フィルム（含シート）用のものよりも高い重合度のポリマーにすること、環状三量体やアルデヒドの含有量を少なくすることが要求される。

20 ボトル用PETは、通常、テレフタル酸とエチレングリコールをエステル化反応させ、続いて溶融重合を行ってプレポリマーとし、次いで該プレポリマーを固相重合することで製造されている。この固相重合は、上述の高い重合度、環状三量体やアルデヒドの少ない含有量等を達成するのに有効である。しかし、これら特性は、通常、溶融成形過程で悪化するので、ボトル製造時に上述の固相重合効果

25 果が減殺され、ボトルの要求特性を満足できない場合が生じる。例えば、固相重合した固有粘度が約0.82のボトル用ポリマーは、通常、環状三量体の含有量が3,000ppm程度に低減されているが、このポリマーを用いて290℃で射出成形してボトルを製造すると、溶融成形過程で環状三量体の含有量が4,5

00～5, 000 ppm程度に増加する。この含有量はボトルの用途に制限を加えたり、ボトルの生産性を低下することになる。

5 ボトル用PETは、通常、熔融重合したプレポリマーを窒素雰囲気190～230℃の温度で約20時間固相重合することで製造されるが、その主たる理由として、固相重合時間をさらに長くしても環状三量体の低減効果は小さく、含有量を例えば2, 500 ppm以下にするのが極めて難しい状況にあり、同時にポリマーの固有粘度が大きくなりすぎてボトルの生産性が低下することが挙げられる。このことは、固相重合処理のみでは、ポリマーの固有粘度を熔融成形性に優れた範囲に止めながら環状三量体の含有量を少なくするという相反する特性を満足させるのが難しい状況にあることを示している。

10

そこで、熔融成形過程での環状三量体の副生を抑える方法が検討され、幾つかの提案がされている。例えば、熔融成形過程での環状三量体の副生を抑える方法として、固相重合したポリマーを50～110℃の熱水または70～150℃の水蒸気と接触させて重合触媒を不活性化させる方法（特許文献1、特許文献2、特許文献3等）が提案されている。そしてこの方法によれば、固相重合後と290℃で熔融成形した後の環状三量体の含有量に殆ど差がなく、環状三量体の含有量が2, 800～3, 900 ppmのボトルを製造できる実施例が示されている。

15

また、特許文献4には、イソフタル酸（以下、IPAと略称することがある）を0.5～3.0モル%、ジエチレングリコール（以下、DEGと略称することがある）を1.0～2.5モル%共重合させた、極限粘度が0.6～1.5 dl/g、末端カルボキシル基濃度が18 eq/ton以下、環状三量体の含有量が0.4重量%以下のコポリエチレンテレフタレートが熔融成形時の環状三量体の副生量が小さいポリマーであることが示されている。その具体例（環状三量体の量の最も少ない例）として、IPAを2.0モル%、DEGを2.0モル%共重合させた、極限粘度が0.83 dl/g、末端カルボキシル基濃度が10.2 eq/ton、環状三量体の含有量が0.23重量%（2, 300 ppm）の固相重合コポリエチレンテレフタレートをシリンダー温度265℃で射出成形すると、環状三量体の含有量が0.25重量%（2, 500 ppm）の成形物が得られた

20

25

ことが記載されている。ただしこの公報には、ポリマー温度を290℃としたときの環状三量体の含有量については何ら触れられていない。

(特許文献1) 特開平3-47830号公報

(特許文献2) 特開平8-231689号公報

5 (特許文献3) 特開平6-234834号公報

(特許文献4) 特許第3072939号公報

### 発明の開示

(発明が解決しようとする課題)

- 10 本発明者は、固相重合したポリマーの温水（または水蒸気）処理を省略して、該温水（または水蒸気）処理で得られるポリマーと同程度の環状三量体含有量の成形品を製造できる成形用ポリエチレンテレフタレートを開発すべく鋭意研究した。その結果、イオン含有量および酸価が特定の範囲にあるビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレート（以下、BHETと略称することがある）を出発原料
- 15 としポリエチレンテレフタレート（PET）を製造すると、目的とするポリマーを得ることができることを見出した。かかる方法によれば、固相重合後の環状三量体の含有量が2,000ppm以下で、熔融成形後の環状三量体の含有量を3,500ppm以下に抑えることのできる成形用PETを得ることができることを見出した。さらにこの成形用PETはボトルの成形性に優れることを見出し、本
- 20 発明に到達した。

したがって、本発明の目的は、イオン含有量および酸価が特定の範囲にあるBHETを出発原料とし、環状三量体の含有量の少ない成形用PETを製造する方法を提供することにある。

- 本発明の他の目的は、固相重合後の（a）固有粘度が0.65以上、（b）末端
- 25 カルボキシル基濃度が10eq/ton以下、（c）環状三量体の含有量が2,000ppm以下であり、かつ（d）290℃で30秒熔融保持した後の環状三量体の含有量が3,500ppm以下である、成形用PETを提供することにある。

本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになる。

(課題を解決するための手段)

本発明は、第1に、成形用ポリエチレンテレフタレートを製造する方法であって、

5 (1) イオン含有量が10 ppm以下、酸価が30 mg KOH/g以下であるビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートを縮合させて平均重合度4~10のオリゴマーとする縮合工程、

(2) 該オリゴマーを熔融重合させて固有粘度0.50~0.65のプレポリマーとする熔融重合工程、および

10 (3) 該プレポリマーのペレットを結晶化させてから190~230℃の温度で固相重合させ、固有粘度が0.65以上であるポリエチレンテレフタレートとする固相重合工程、

からなる成形用ポリエチレンテレフタレートの製造方法である。

この製造方法は、好ましい態様として、固相重合したポリエチレンテレフタレートの末端カルボキシル基濃度が10 eq/ton以下、環状三量体の含有量が  
15 2,000 ppm以下であることを包含する。

ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートの光学密度が0.000~0.010であることを包含する。

ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートの純度が95重量%以上であることを包含する。

20 ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートが、該ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートの酸成分当り0.5~5モル%のイソフタル酸を含有することを包含する。

好ましい態様として、縮合工程において、7~70 kPaの圧力、220~270℃の温度で縮合させることを包含する。

25 重合触媒および安定剤の存在下で縮合させることを包含する。

プレポリマーの末端カルボキシル基濃度が10 eq/ton以下であることを包含する。

熔融重合工程において、最終的に25~140 Paの圧力および270~290℃の温度で熔融重合させることを包含する。

0℃の温度で熔融重合させることを包含する。

本発明は、第2に、成形用ポリエチレンテレフタレートであって、

- (a) 固有粘度が0.65以上、
  - (b) 末端カルボキシル基濃度が10 eq/ton以下、
  - 5 (c) 環状三量体の含有量が2,000 ppm以下であり、かつ
  - (d) 290℃で30秒熔融保持した後の環状三量体の含有量が3,500 ppm以下、
- であることを特徴とする成形用ポリエチレンテレフタレートである。

- この成形用ポリエチレンテレフタレートは、好ましい態様として、末端カルボキシル基濃度 (b) が6 eq/ton以下であることを包含する。
- 10

また、環状三量体の含有量 (c) が1,000～1,800 ppmであり、290℃で30秒熔融保持した後の環状三量体の含有量 (d) が2,500～3,500 ppmであることを包含する。

(発明の効果)

- 15 本発明の方法によれば、環状三量体の含有量が少なく、かつ熔融成形しても環状三量体の含有量が所定値以下で成形に適したポリエチレンテレフタレートの製造方法が提供される。

- さらに具体的には、本発明によれば、(a) 固有粘度が0.65以上、(b) 末端カルボキシル基濃度が10 eq/ton以下、(c) 環状三量体の含有量が2,000 ppm以下であり、(d) 290℃で30秒熔融保持した後の環状三量体の含有量が3,500 ppm以下である成形用ポリエチレンテレフタレートが得られる。
- 20

発明を実施するための最良の形態

- 25 (出発原料)

本発明の方法においては、出発原料として、(A) イオン含有量が10 ppm以下、酸価が30 mg KOH/g以下であるビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート (BHET) を用いる。このBHETは、さらに、イオン含有量が5 p

ppm以下、特に2 ppm以下であること、また酸価が10 mg KOH/g以下、特に4 mg KOH/g以下であることが好ましい。また、BHETは、光学密度が0.000~0.010、さらには0.000~0.006、特に0.000~0.004であることが好ましい。

- 5      さらにまた、このBHETは、純度が95重量%以上、さらには98重量%以上であることが好ましい。ここで、BHETの純度とは、BHETの占める割合（重量%）であり、他の成分としては実質的にBHETのオリゴマー（重合度が約2~10の範囲のもの）、モノ（2-ヒドロキシエチル）テレフタレート（以下、MHETと略称することがある）、2-ヒドロキシエチル[2-（2-ヒドロキシ
- 10    エトキシ）エチル]テレフタレート（以下、DEGESTERと略称することがある）およびジカルボン酸の一種以上からなるものである。

- 例えば、出発原料がBHET95重量%とテレフタル酸（以下、TPAと略称することがある）および/またはイソフタル酸（IPA）5重量%の混合物であると、この純度は95重量%となる。そしてこの場合、このBHETの酸価が0
- 15    mg KOH/gであると、出発原料の酸価は約50 mg KOH/gとなる。また、出発原料がBHET97重量%、DEGESTER1重量%およびIPA2重量%の混合物であると、この純度は97重量%となる。そしてこの場合、このBHETの酸価が0 mg KOH/gであると、出発原料の酸価は約20 mg KOH/gとなる。BHETは、該BHETの酸成分当り0.5~5モル%、さらには1~
- 20    4モル%イソフタル酸を含有することが好ましい。

- このBHETのイオン濃度が10 ppmを超えると、固相重合したポリマーの環状三量体の含有量が多くなり、また、酸価が30 mg KOH/gを超えると、固相重合したポリマーの環状三量体の含有量が多くなり、好ましくない。また、出発原料の光学密度が大きくなると、ポリマーの色調が悪くなる傾向にあり、ポリ
- 25    マーの用途に制限を受けることがあるので、この光学密度はできるだけ小さいことが好ましい。

本発明におけるBHETとしては、その製造法によって限定されるものではない。屑PET、特に回収ペットボトルを粉砕したものをエチレングリコール（以

下、EGと略称することがある）で分解（解重合）して分解生成溶液（分解生成物のEG溶液）とし、次いでこの分解生成溶液を精製処理に付して得られたものが好ましい。またTPAとEGとをエステル化反応させて得られたもの、ジメチルテレフタレート（以下、DMTと略称することがある）とEGとをエステル交換反応させて得られたもの等が好ましい。これらのうちでも屑ポリエチレンテレフタレート（特に、回収ペットボトルを粉砕したもの）をEGで分解（解重合）して分解生成溶液（分解生成物のEG溶液）とし、次いでこの分解生成溶液を精製処理に付して得られたものを用いるのが特に好ましい。

この屑PETからの方法をさらに説明すると、屑PET、特に回収ペットボトルを粉砕したものをEGで分解（解重合）して分解生成溶液（分解生成物のEG溶液）とする。次いでこの分解生成溶液を精製処理に付して、イオン含有量が10ppm以下、酸価が30mg KOH/g以下、さらには純度が95重量%以上のBHETを得、このBHETを出発原料として用いるのが特に好ましい。

その際、PET、特にペットボトル（着色ペットボトルや透明ペットボトル）に用いられるPETは、如何なる方法により製造されたものであっても良い。PETは、ホモポリマーまたはコポリマー、例えばIPA、1,4-シクロヘキサジメタノール（以下、1,4-CHDMと略称することがある）、1,4-ブタンジオール（以下、BDと略称することがある）等を小割合（例えば、全酸成分当り10モル%以下）共重合したコポリマー等のいずれであっても良い。BHETは、光学密度が0.010以下、さらには0.006以下、特に0.004以下であることが好ましい。なお、光学密度の最小値は0.000である。

前記PETをEGを用いて分解（解重合；グリコリシス）する反応は、本発明者が先に提案した方法と条件、例えば国際公開第01/10812号パンフレット、国際公開第02/10117号パンフレット、特開2002-121173号公報等に記載されている方法と条件をはじめとして、従来から知られている方法と条件で行うことができる。

この分解反応（解重合反応）を効率的に行うには、例えば、PETを、先ずBHETおよび／またはその縮合物（好ましくは、重合度が約2～10の範囲内に



あるオリゴマー)を主成分とする解重合剤(好ましくは、粗BHETの蒸留残渣)と高められた温度で接触させて予備的に解重合(予備解重合)する。次いで過剰のEGを用いて解重合(本解重合)をさらに進めて粗BHETを含有する分解生成溶液を調製するのが好ましい。このEGは精製されたEGでも良いが、他のグリコールを小割合含有しているEGや後述する晶析・固液分離において発生した粗EGを混合したEGも使用することができる。

- 予備解重合において、PETとBHET(および/またはその縮合物)との量比は、PET 1重量部当り、BHET(および/またはその縮合物)を0.1~4.5重量部、さらには0.1~2.0重量部、特に0.1~1.0重量部であることが好ましい。予備解重合の温度は180~290℃、さらには190~270℃、特に200~260℃であることが好ましい。反応時間は0.1~5.0時間、さらには0.3~1.5時間であることが好ましい。予備解重合により得られる分解生成物は、重合度が約5~40、さらには10~30のものが好ましい。
- 予備解重合によって得られる予備解重合物とEGとの解重合反応(本解重合反応)の温度は190~265℃、さらには200~220℃であることが好ましい。この予備解重合物とEGとの量比は、予備解重合物 1重量部当り、EGを0.5~8.0重量部、さらには2.0~7.0重量部であるのが好ましい。予備解重合物の量がEGに対して少なすぎると、生成するBHETの量がEGへの飽和溶解度より小さくなり、脱イオン処理に付される全液量に対して得られる最大の収量より少ない量でしかBHETが得られなくなるため経済的でない。一方、予備解重合物の量がEGに対して多すぎると、BHETのオリゴマーが増加してBHETの収率が低下する。また、BHETがEGの飽和溶解度を超えて存在すると、BHETが析出するために脱イオン処理ができなくなる。解重合反応時間は0.5~5.0時間、さらには0.5~2.0時間であることが好ましい。この解重合によって得られる予備解重合物はBHETを主成分とし、少ない割合(例えば、全溶質当り20重量%以下、さらには10重量%以下)で重合度が2~20、さらには2~10のオリゴマーを含むことのできるものである。

また、前記解重合剤としてEGを最初から用いる場合には、分解反応の温度は180～230℃、さらには190～220℃であることが好ましい。分解（解重合）時のPETとEGの量比は、重量比で1：9～3：7であることが好ましい。

- 5 前記分解反応（解重合反応）は、解重合反応装置に精留塔を設け、反応溶液から水分を系外へ留去しながら行うのが好ましい。その際、蒸発したEGは系内へ戻すようにするのが好ましい。分解処理をこのようにして行うことで、カチオン交換体と接触させる際分解生成溶液中の水分量を少なくすることができるので、脱カチオン処理に伴う加水分解反応を抑制することができる。カチオン交換体と
- 10 接触させるEG溶液中に含まれる水分量が0.5重量%以下となるように調整することが好ましい。水分量は、該分解生成溶液を京都電子工業（株）製カールフイッシャー水分計MKC-510Nにより計測することで得られる。

- かかる分解処理により得られる分解生成溶液は、通常、BHETを主たる溶質とし、EGを主たる溶媒とし、副溶質として、原料のPETに含まれていたり、
- 15 分解反応（解重合反応）時の副反応により発生したりするDEGのエステルを含む。さらに分解生成溶液は、他の溶質成分としてBHETのオリゴマーやMHETを、また非溶質成分として原料PETに含まれていたDEG成分や分解反応時の副反応により発生したDEG成分による遊離DEG等を含むことがある。

- さらに、分解生成溶液は、分解反応（解重合反応）に用いた触媒（例えば、苛性ソーダ、苛性カリのようなアルカリ化合物等）、ポリエステル製造工程の重縮合
- 20 反応に用いた触媒（例えば、酸化アンチモンのようなアンチモン化合物、酸化ゲルマニウムのようなゲルマニウム化合物、アルコキシチタンのようなチタン化合物等）、安定剤（例えば、リン化合物等）および帯電防止剤などの添加剤、着色ボトル等に用いられていた着色剤（例えば、ベンガラ、カーボンブラック、フタロ
- 25 シアニンプルー、モノアゾイエロー等）、および種々の予想し難い汚れ等に由来する不純物イオン等を含むことができる。

前記分解反応に用いられる溶媒はエチレングリコール以外の他のグリコールを小割合（好ましくは、10重量%以下）で含有していてもよい。

前記分解生成溶液は、固形分（溶質）濃度が好ましくは5～40重量%、さらに好ましくは10～30重量%、特に好ましくは17～23重量%である溶液であることが好ましい。そして、分解反応（解重合反応）で得られた溶液の固形分濃度がこの範囲を満足しない場合には、EGを用いて濃度調整することが好ましい。

前記分解生成溶液は、その精製処理において、先ず50℃以上100℃以下、好ましくは70～90℃の温度で活性炭と接触せしめることが好ましい。この処理では、親水性基（例えば、カルボキシル基等）を有する顔料（例えば、カラーインデックス・ピグメントイエロー151等）は吸着除去できないことがあるが、他の着色剤は吸着除去される。この活性炭処理はイオン交換体の性能低下を起す成分の除去にも有効である。

前記分解生成溶液の活性炭処理は、例えば、カラム等に充填した活性炭の層中に分解生成溶液を通過させることにより両者を接触させて行うことができる。分解生成溶液が懸濁液である場合、活性炭層内に閉塞を生じて該溶液の通過不良または通過抵抗斑による偏流が起こり、安定した脱色処理がし難くなる。したがって、活性炭との分解生成溶液との接触は、必要に応じ、活性炭処理前および／または処理後に該溶液から1μm以上の固形不純物、例えば微粒子を除去した後に行うことが好ましい。該溶液の温度はイオン交換樹脂の最高使用温度以下であって且つジカルボン酸のエチレングリコールエステル、殊にBHETの結晶が分解生成溶液から析出しない温度であることが好ましい。

前記活性炭としては、例えば石炭系活性炭、木質系活性炭等を挙げることができる。これらの中、石炭系活性炭（例えば、三菱化学（株）製「ダイアホープ008」）が特に好ましく挙げられる。また、活性炭の形状については、例えば粉末活性炭、粒状活性炭、繊維状活性炭などが挙げられるが、これらの活性炭のうち、本発明における不純物の除去効果および加熱再生における強度の点で、石炭系の粒状活性炭が好ましい。これら活性炭の（粒子の）大きさは、最大径が1～3mm程度であることが好ましい。

この活性炭が破過に達するまでの通液量は、該溶液の汚れ具合にもよるが、活

性炭100重量部当たり、4,700~19,000重量部であることが好ましい。なお、活性炭の破過の状況は、例えば、前もって活性炭の破過状況と吸着処理後の分解生成溶液のOD値（光学密度）との関係を求めておき、このOD値を測定することで知ることができる。

- 5 前記分解生成溶液は、活性炭と接触させた後、カチオン交換体と接触させ、次いでアニオン交換体と接触させるのが好ましい。分解生成溶液の脱イオン処理は、例えば、カラム等に充填したイオン交換体の層中に分解生成溶液を通過させることにより両者を接触させて行うことができる。もし、イオン交換処理の後に活性炭処理を行うと、本来活性炭で吸着されるべき、顔料や異物がイオン交換体の表面に吸着されたりして、イオン交換の効率を阻害するので好ましくない。また、
- 10 アニオン交換体と接触させた後でカチオン交換体と接触させると、分解生成溶液のその後の工程での副反応（DEGやDEGエステルの生成等）を引き起こすので好ましくない。前記カチオン交換体およびアニオン交換体の形状としては、例えば粒子状、鎖状、繊維状および無定形状が挙げられる。粒子状である場合、例えばこれをカラムに充填し、分解生成溶液をカラムに流すことにより両者を接触させることができる。
- 15

- 前記分解生成溶液が懸濁液である場合、活性炭処理の場合と同じように、イオン交換体層内に閉塞を生じて該溶液組成物の通過不良または通過抵抗斑による偏流が起こり、安定した脱イオン処理がし難くなる。したがって、カチオン交換体
- 20 およびアニオン交換体と分解生成溶液の接触は、必要に応じ、活性炭処理後に該溶液から1 $\mu$ m以上の固形不純物、例えば微粒子を除去した後、行うことが好ましい。該溶液の温度はイオン交換樹脂の最高使用温度以下であって且つジカルボン酸のエチレングリコールエステル、ことにBHETの結晶が分解反応（解重合反応）溶液から析出しない温度であることが好ましい。

- 25 一般に、カチオン交換体の最高使用温度はアニオン交換体のそれよりも高いので、カチオン交換処理後に処理液をアニオン交換体の最高使用温度以下まで冷却するか、または、アニオン交換体の最高使用温度以下でカチオンおよびアニオンの交換処理を行うのがよい。イオン不純物に占めるカチオンの割合はアニオンの

割合に比して圧倒的に多いのが普通である。そして下記のようにカチオン交換によって分解生成溶液の酸性度が低下し、後工程での副反応を引き起こす。よってカチオン交換処理後にアニオン交換処理を行うのが好ましい。

- 前記分解生成溶液はカチオン交換体と滞留時間3～30分、さらには3～15  
5 分で接触させるのが好ましい。さらに、分解生成溶液とカチオン交換体との接触は空間速度1～12 hr<sup>-1</sup>、さらに空間速度4～9 hr<sup>-1</sup>で行うのが好ましい。この滞留時間が3分未満だと、十分なカチオン交換処理が行えず、他方30分を超えると、EGの脱水反応によりDEGや水が生成する。このため、生成した水により、BHETおよび/またはそのオリゴマーの加水分解反応によるカルボキ  
10 シル基の生成が進み反応系の酸価が高くなるので好ましくない。また、生成したDEGとBHETとのエステル交換反応によりDEGエステルへの転化量が許容値以上となるため、好ましくない。そして、カチオン交換体との接触処理後、分解生成溶液は3秒以上10分以内、さらには3秒以上5分以内、特に3秒以上3分以内にアニオン交換体と接触させるのが好ましい。これによって上記脱水反応、  
15 エステル交換反応および加水分解反応を抑制することができる。

- 前記カチオン交換体としては陽イオン交換樹脂が好ましく、前記アニオン交換体としては陰イオン交換樹脂が好ましい。陽イオン交換樹脂の陽イオン交換官能基としては、例えば-SO<sub>3</sub>H、-COOH、等が挙げられる。また、陽イオン交換樹脂としては、例えばダイヤイオン（三菱化学（株）製）のSK1B、SK  
20 104、SK110、SK112、SK116等またはアンバーライト（ロームアンドハースジャパン（株）製）のIR120B、IR120BN、IR124、200CT等として市販されているものを用いることができる。これらの市販品は、通常、イオン交換官能基が例えばナトリウム塩等の塩として安定化されているので、使用に際しては上記の如き遊離の酸基に変換するのが好ましい。

- 25 前記陰イオン交換樹脂としては、陰イオン交換官能基として、例えば-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-NH(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH)<sub>n</sub>H、-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>OH等を持つものを挙げる  
ことができる。これらの陰イオン交換樹脂としては、例えばダイヤイオン（三菱化学（株）製）のWA10、WA20、WA21J、WA30等またはアンバー

ライト（ロームアンドハースジャパン（株）製）のIRA67、IRA400J、IRA96SB、XE583等として市販されているものを用いることができる。

また、ゲル型の陰イオン交換樹脂には亀裂タイプと無亀裂タイプとがあるが、無亀裂タイプの方がBHETの吸着量が少ないので好ましい。さらに、ゲル型に  
5 比べて物理的耐久性に優れ、交換吸着速度の大きいイオン交換樹脂である多孔体、いわゆるMR型（マイクロポラス型）を使用することもできる。

カチオン交換樹脂の最高使用温度は、強酸性のスチレン系の場合で120℃程度、弱酸性のメタクリル系の場合で100℃程度である。一方、アニオン交換樹脂の最高使用温度は、強塩基性の4級アンモニウム型の場合、交換基が-OH型  
10 のもので40～60℃程度、-Cl型のもので約80℃以下、弱塩基性の1～3級アミン（ $-NH_2R$ 、 $-NHR_2$ 、 $-NR_3$ ）型の場合、約100℃以下である。上記温度から、例えば120℃以下の温度でカチオン交換処理を行った後、40～60℃の温度に冷却してアニオン交換処理を行うことが好ましくなる。温度が低下することによるBHETの飽和溶解度の低下によりBHETが析出する場合  
15 には、所望の温度のEGを適量添加すればよい。経済的には、50～100℃、より好ましくは60～95℃、さらに好ましくは70～90℃の温度でカチオン交換処理を行った後、1～3級アミン型のアニオン交換樹脂を用いてアニオン交換処理を行うのがよい。その際、1～3級アミン型のアニオン交換樹脂は、中性ないし酸性（好ましくは酸性）で解離してイオン交換能を生じるので、カチオン  
20 交換樹脂（好ましくは強酸性カチオン交換樹脂）と混合して用いるのが好ましい。前記アニオン交換樹脂と強酸性カチオン交換樹脂の混合割合（容量比）は1：3～5：1、さらには1：2～3：1であることが好ましい。

分解反応生成溶液中のカチオンとしては、前記した分解反応（解重合反応）触媒に由来する $Na^+$ 、 $K^+$ 等が挙げられ、また、ポリエステル製造工程の重縮合反  
25 応等を使用される触媒や特性付与剤に由来する $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Sb^{3+}$ 、 $Ge^{2+}$ 、 $Ti^{4+}$ 等が挙げられる。一方、アニオンとしては、安定剤に由来する $PO_4^{3-}$ 等の他に、ポリエチレンテレフタレートに付着等したイオンである $SO_4^{2-}$ 、 $Cl^-$ 等が挙げられる。アニオンに比してカチオンの方が

圧倒的に多いので、カチオン交換処理後にアニオン交換処理を行うのが好ましい。

前記カチオン交換反応により水素イオンが発生して、被処理液は酸性を呈する。発生した水素イオンは、EGの脱水反応を促してDEGや水を発生させ、また、PETの分解（解重合）により生成したBHETとDEGとのエステル交換反応を促して、DEGエステルを副生させる。また、被処理液中に水が多量に存在すると、BHETは加水分解を起こして、MHETを生成する。さらに、これらの反応は、溶液が例えば80～90℃の高温で処理されることにより、常温よりも一層促進される。したがって、カチオン交換処理してからアニオン交換処理を行うまでの時間はできるだけ短いのが好ましい。この時間は、前述したように、3秒以上10分以内、さらには3秒以上5分以内、特に3秒以上3分以内とするのが好ましい。

BHETのエステル交換反応や加水分解反応を抑制するためにアルカリを添加して水素イオンを中和する方法が考えられるが、この場合アルカリに由来する新たなカチオンが系にもたらされることになり、先に行ったカチオン除去処理が無駄となるので好ましくない。

前記カチオン交換処理過程でのエステル交換反応を抑制するには、カチオン交換処理の滞留時間を短くするのが好ましい。イオン交換処理を行う際の温度が高いほどイオン交換速度は大きくなるが、一方でエステル交換反応速度も大きくなるので、該エステル交換反応による分解生成物の転化量が許容値以下となるように滞留時間を短くする。

前記精製処理においては、カチオン交換処理後、できるだけ速やかにアニオン交換処理を行うことにより、PETをEGで分解して得た分解生成物のエステル交換反応および加水分解反応を抑制する。アニオン交換処理により水酸化物イオンが発生して水素イオンと中和反応を起こすので、反応液中の水素イオンを減少させることができる。

イオン交換処理後の分解生成物溶液は、該溶液中のイオン含有量を電気伝導度で表示すると、0.2～0.6  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、さらには0.2～0.5  $\mu\text{S}/\text{cm}$ であることが好ましい。さらに、該溶液のpHを2.5～7.0、特に3.0～

5. 0とするのが好ましい。この電気伝導度を $0.2 \mu\text{S}/\text{cm}$ より小さくするには、イオン交換処理の時間を長くする必要があり、このことが副反応を増大させ、またpHが2.5より小さくなる、すなわち酸性側に近づくことになり好ましくない。一方、 $0.6 \mu\text{S}/\text{cm}$ より大きいと、晶析処理において析出粒子の成長が阻害され、析出粒子が小さく、濾過における収率の低下および不純物の残留による品質の低下をもたらす、好ましくない。なお、電気伝導度はサンプルに  
5 フォックスボロー社製導電率計873CCを直接適用することで計測することができる。

活性炭処理およびイオン交換処理を行った分解生成物溶液は、好ましくは15  
10  $\sim 30^\circ\text{C}$ へ冷却することにより、溶質のBHETの晶析分離を行い、溶媒であるEG可溶性の副反応物や着色性物質を除去することが好ましい。その後、公知の蒸発・蒸留処理をすることにより高純度BHETとするのが好ましい。通常、上記の前処理で取りきれなかった着色剤や着色性物質は、必ずしも晶析処理を経ることなく、蒸発・蒸留処理を施すことによって除去が可能であると考えられる。  
15 しかし、着色剤が昇華性を有する場合や、前処理の工程で発生する着色性物質を蒸留処理の工程に送り込まないようにするには、晶析分離が有効である。この晶析処理では、析出するBHETの大きさを平均粒径では $20 \sim 300 \mu\text{m}$ 、さらには $40 \sim 200 \mu\text{m}$ とするのが好ましく、析出物は固液分離手段、好ましくは濾過装置で固液分離するのが好ましい。この平均粒径は、島津製作所製SALD  
20  $-200\text{VER}$ を用いて10倍希釈で測定することにより求めることができる。BHETの蒸発・蒸留は、単蒸留あるいは分子蒸留処理で行うことが好ましい。例えば、BHETの分子蒸留は $2.5 \text{ Pa}$ 以下、さらには $1.5 \text{ Pa}$ 以下の圧力下、 $180 \sim 220^\circ\text{C}$ 、さらには $185 \sim 205^\circ\text{C}$ の温度で行うのが好ましい。かかる分子蒸留によって純度95重量%以上、さらには98重量%以上に精製したB  
25 HETが工業的に有利に得られる。

前記BHETの製造に、屑PET、特にペットボトルを出発原料とすると、屑PETのケミカルリサイクルを可能とし、エコ技術として極めて有用なものとなる。また場合によっては、BHETとして、TPAとEGのエステル化反応生成



物や、DMTとEGのエステル交換反応生成物を用いることができる。これら反応生成物は、所望により、前述した精製方法で精製することができる。また、国際公開第01/10812号パンフレット記載の方法で精製することができる。

本発明におけるBHET、すなわちイオン含有量が10ppm以下、酸価が30mgKOH/g以下であるBHETは、先ず、縮合（オリゴマー化）させて平均重合度4～10のオリゴマーとし、次いで該オリゴマーを熔融重合させて固有粘度0.50～0.65のプレポリマーとし、さらに該プレポリマーを固相重合させて固有粘度が0.65以上であるポリマーとする。

その際、出発原料のBHETは単独組成であることが好ましいが、結晶性等の調整のために小割合の第三成分、例えばアジピン酸、セバシン酸、IPAのようなジカルボン酸、1,4-CHDM、BDのようなグリコール等を含むことができる。第三成分の割合は最終ポリマーの特性設計によって変わるが、ジカルボン酸の場合には、出発原料全体の酸価が30mgKOH/gを超えないようにすることが好ましい。さらにはBHETの酸成分当り0.5～5モル%、特に0.5～3モル%のジカルボン酸量とすることが好ましい。また、グリコールの場合には、BHETのグリコール成分当り0.5～5モル%、特に0.5～3モル%のグリコール量とすることが好ましい。

前記オリゴマー化反応および熔融重合反応の段階では、通常、副反応としてDEGを生成する反応が起こる。しかし、PET中に含まれるDEG成分の量が多いと、ポリマー特性の低下をもたらすことから、この含有量を小さくすることが必要となる。

前記反応段階でのDEGの副生は、反応系中の末端ヒドロキシエチルエステル基や遊離のEGが関与する反応であり、かつこれら末端基は反応初期に反応系中に多く存在することから、DEGの増加率は反応開始の段階において最も大きくなる。このことは、出発原料がBHETの本発明は、従来方法に比して困難な状況に置かれていることを示している。また、DEGは反応性がEGと同程度であって共重合されやすく、かつその沸点（約245℃）がEGの沸点（約198℃）より高いために、蒸留により反応系外へ除去するのは容易でない。

- 本発明者の研究において、PET中に含まれるDEGの含有量を減少させるためには、生成したDEGを除去するよりも、EGを早急に系外に除去することによりDEGを生成させないようにすることが有効であることが見出された。すなわち末端ヒドロキシエチルエステル基とEGとの直接または間接的な反応による
- 5 DEGの副生を抑制するには、オリゴマー化反応の段階においてできる限り素早く系内から遊離のEGを除去することが有効である。EGを早急に系外に除去することにより、生成ポリマー中に含まれるDEG成分の含有量を減少させることができることが見出された。そして、この効果をさらに高めるには、前記したようにEGが高い沸点を有することから、EGを迅速に除去するには常圧下ではなく、減圧下で加熱することが有効であることが見出された。さらにその際、EG
- 10 が反応系内で還流したり、滞留したりしないようにすることが重要であることが見出された。また、DEGの副生抑制は同時に水の副生を抑制することを意味し、その結果BHETや生成オリゴマーの加水分解を低減し、カルボキシル基の生成を抑え、反応系の酸価を低くすることができる。そして、低い酸価は環状三量体の副生を抑制する効果をもたらす。本発明におけるオリゴマー化反応および熔融
- 15 重合反応は、上述の副反応を考慮して反応を進める必要がある。

(縮合工程)

- したがって、本発明においては、BHETのオリゴマー化は、BHETをオリゴマー化反応器に入れ、好ましくは重合触媒の存在下、7～70kPa、好ましくは10～30kPaの圧力に減圧し、温度220～270℃に加熱し、反応器
- 20 内のEGを蒸発させながら縮合させ、平均重合度4～10のオリゴマーとすることができる。その際、反応器の上部およびEGの留出管を反応器内部の温度と同じように加熱することにより、EGの還流を防止するのが好ましい。上記圧力が7kPaよりも小さいと反応器内の内容物の突沸が起こり、一方70kPaよりも大きいとオリゴマー化に長時間を要してDEG増加の原因となる。また、上記
- 25 温度が220℃よりも低いとオリゴマー化反応に長時間を要するため、やはりDEG増加の原因となり、好ましくない。さらにまた、このオリゴマー化の縮合反応は30～90分間で行うことが好ましい。

- 前記縮合反応は、重合触媒および安定剤の存在下で行うことが好ましい。この重合触媒としては公知のものを用いることができ、例えば三酸化アンチモンや酢酸アンチモンなどのアンチモン化合物や、二酸化ゲルマニウムなどのゲルマニウム化合物を好ましく用いることができる。触媒はEGに溶かし溶液の状態で添加してもよいし、EGに分散させ分散液の状態で添加してもよい。その際、触媒濃度は0.1～20重量%、さらには0.5～10重量%とするのが好ましい。この縮合反応において、重合触媒のアルコール化により重合触媒としての機能を速やかに発揮させることを目的として、EGを留去することなく加熱してから反応を開始することもできる。この加熱処理の時間は、好ましくは10～60分、さらに好ましくは20～60分、特に好ましくは30～60分である。温度は、好ましくは130～260℃、さらに好ましくは140～220℃、特に好ましくは150～200℃である。

- また、安定剤としては、(亜)リン酸、(亜)リン酸ジメチル、(亜)リン酸トリメチル、(亜)リン酸トリフェニールなどのリン化合物や、トリメチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、ベンジルメチルアミンなどの第3級アミンや、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラ-n-ブチルアンモニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウムなどの水酸化第4級アンモニウムといったアミン化合物を用いるのが好ましい。重合触媒の使用量は公知の量で良く、例えばアンチモン化合物の場合アンチモン元素量で100～300ppm、さらには150～250ppm、ゲルマニウム化合物の場合ゲルマニウム元素量で50～200ppm、さらには80～160ppmが好ましい。また安定剤の使用量はリン化合物の場合リン元素量で20～40ppmが好ましく、アミン化合物の場合、窒素元素量で1～100ppmが好ましい。

#### (溶融重合工程)

- 次に、所望の重合度のプレポリマーを得るために、系内の圧力を低下させかつ温度を上昇させて、上記オリゴマーの重縮合反応を行う。この反応は、通常、オリゴマーの重合度をさらに高める溶融重合装置で行う。また、プレポリマー化の反応は、1つの反応装置内でオリゴマー化に続いてプレポリマー化を行う回分式

で行ってもよい。例えば、圧力を低下させかつ温度を上昇させて、最終的に25  
～140 Paの圧力および270～290℃、好ましくは272～285℃の温  
度とすると、固有粘度（フェノール／テトラクロルエタン（1／1）の混合溶媒、  
25℃）が0.50～0.65、特に0.52～0.63であるPET（プレポ  
5 リマー）を形成することができる。プレポリマーの末端カルボキシル基濃度は、  
10 eq／ton以下、さらに6 eq／ton以下であることが好ましい。

（固相重合工程）

かくして得られるプレポリマーは、冷却固化して平均粒径1～5 mmのペレッ  
トとし、所望により予備乾燥してから、比重が1.38以上になるまで結晶化さ  
10 せ、次いで結晶化させたペレットを190～230℃の温度で固相重合させ、固  
有粘度が0.65以上であるPETとする。

前記プレポリマーの予備乾燥は、60～100℃、4～12時間加熱すること  
で行うのが好ましい。そして、前記プレポリマーの結晶化は、ペレットを窒素雰  
囲気下140～165℃の温度へ5～10分で昇温させ、さらに135～16  
15 5℃で5～15時間加熱保持することで行うのが好ましい。この結晶化処理はペ  
レットを乾燥する作用も奏するので、結晶化処理後のペレットは含水率の極めて  
少ないもの（通常、0.1重量％以下）である。そこで、この結晶化ペレットは  
そのまま固相重合に供することができる。もし、結晶化ペレットの水分率が高い  
場合、固相重合前に、好ましくは不活性ガス雰囲気下、120～170℃の温度  
20 で3.5～7.0時間かけての乾燥処理を行うことが好ましい。前記の結晶化、  
乾燥処理を施したプレポリマーペレットは、続いて、好ましくは不活性ガス雰  
囲気下または真空下、190～230℃の温度で固相重合させる。

その結果、固有粘度が0.65以上、末端カルボキシル基濃度が10 eq／t  
on以下、環状三量体の含有量が2,000 ppm以下であるポリマー（固相重  
25 合ポリマー）が得られる。このポリマー（固相重合したPET）は、さらに、固  
有粘度が0.65～0.85、末端カルボキシル基濃度が6 eq／ton以下、  
環状三量体の含有量が1,000～1,800 ppmであることが好ましい。ま  
た、固相重合ポリマーのDEG含有量は3モル％以下、さらには1～3モル％で

あることが好ましい。

本発明における固相重合ポリマーは、さらに、290℃で30秒溶融保持した後の環状三量体の含有量が3,500ppm以下、好ましくは2,500～3,500ppmである特性を有する。そして、この固相重合ポリマーは、50～150℃の熱水または水蒸気と接触させて重合触媒を不活性化させることで、290℃で30秒溶融保持したときの環状三量体の含有量増加を300ppm以下にすることができる。その際、熱水または水蒸気との接触時間は0.1～16時間、さらには0.5～8時間であることが好ましい。

したがって、本発明によれば、固相重合ポリエチレンテレフタレートであって、  
10 (a) 固有粘度が0.65以上、(b) 末端カルボキシル基濃度が10eq/ton以下、(c) 環状三量体の含有量が2,000ppm以下であり、(d) 290℃で30秒溶融保持した後の環状三量体の含有量が3,500ppm以下、特に2,500～3,500ppmであることを特徴とする成形用ポリマーを提供することができる。また、固相重合後に上記温水または水蒸気処理を行ったポリエチレンテレフタレートであって、290℃で30秒溶融保持したときの環状三量体の含有量増加が300ppm以下であることを特徴とする成形用ポリエチレンテレフタレートを提供することができる。

なお、本明細書における特性は、下記の方法によって測定したものである。

#### (1) ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートの純度

20 試料を50mg精秤し、クロロホルムを用いて約100ppmの溶液を調製し、これを液体クロマトグラフ法(島津製作所製 LC-6A型)にて分析して、モノマー量を求めた。

#### (2) 末端カルボキシル基濃度

試料0.3gをベンジルアルコール30mlに加熱溶解したのち冷却し、これ  
25 にクロロホルム20mlを加えて希釈した後、フェノールレッドを指示薬として、0.01N-水酸化カリウム水溶液により滴定し、測定した。

#### (3) 酸価

JIS K0070に準ずる中和滴定法により測定した。

## (4) 光学密度

試料 5 g をメタノールに溶解して 10 重量%メタノール溶液とし、UVmin i 1 2 4 0 (島津製作所製) によりセル長 10 mm で、ブランクはメタノールを用いてゼロ点補正し、この溶液の 380 nm の吸光度を測定した。

## 5 (5) イオン含有量

カチオン含有量は、誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES) でセイコー電子工業製の SPS 4000 型を用いて測定し、アニオン含有量はイオンクロマトグラフ法で横河電機製の IC 7000 S 型および DIONE X 社製の DX-300 型を用いて測定した。

## 10 (6) オリゴマーの平均重合度とその量

試料を 5 mg 精秤し、クロロホルムを用いて約 100 ppm の溶液を調製し、これを液体クロマトグラフ法 (島津製作所製 LC-6A 型) にて分析して、各重合度のオリゴマー量を求めた。

## (7) ポリマーの固有粘度

## 15 フェノール/テトラクロロエタン (1/1) の混合溶媒を用い、試料を濃度 0.4 g/100 ml となるように加え、25℃で測定して求めた。

## (8) ジエチレングリコールの含有量

前記オリゴマーの分析と同様に、液体クロマトグラフ法により測定した。

## (9) ポリマーの色調

## 20 カラーハンター法による、日本電子工業製の色差計 NZ-Σ80 型を用いて、ポリマーの L, a, b を測定した。

## 実施例

以下、実施例を挙げて本発明をさらに説明する。

## &lt;実施例 1&gt;

## 25 (縮合工程)

酸価 0.9 mg KOH/g、光学密度 0.002、イオン含有量 0.5 ppm および純度 99.0 重量%の高純度ビス (2-ヒドロキシエチル) テレフタレート (BHET) 64.9 kg と、イソフタル酸 (IPA) 0.9 kg とを、混合

- し、出発原料としてのBHETを調製し（酸価9.1mg KOH/g、光学密度0.002、イオン含有量0.6ppm、純度97.6重量%）、反応装置に仕込んだ。さらに、三酸化アンチモン12.0g、酢酸コバルト2.1gおよびリン酸トリメチル6.8gを反応装置に仕込み、系内を窒素置換してから真空ポンプにて内圧を15kPaに減圧するとともに、25分かけて内温を120℃から235℃に昇温し、そして副生するエチレングリコール（EG）を溜去しながら60分かけてオリゴマー化を行った。得られたオリゴマーの平均重合度は約5であった。

（溶融重合工程）

- 10 次いで、該オリゴマーを重合装置に移し、内温を235℃から270℃に75分かけて昇温させると共に、13分かけて内圧を40kPaまで、続いて50分かけて100Paにまで減圧し、その後さらに12分かけて40Pa以下に減圧にして初期重合を行った。次いで、内温を273℃に昇温し、内圧を40Pa以下に保持しながら70分間後期重合を行い、固有粘度0.54のポリエチレンテレフタレート（PET）を得た。

（固相重合工程）

- 得られたPET（プレポリマー）をペレットとし、窒素雰囲気中135℃で10時間保持して結晶化させた後、回転式固相重合装置に仕込み、ペレットを徐々に回転させながら40Paの真空下、220℃で36時間固相重合を行った。得られた固相重合ポリマーは、固有粘度0.79、末端カルボキシル基濃度0.3eq/ton、ジエチレングリコール（DEG）の含有量1.9モル%、ポリマーの色調（b値）0.7、環状三量体の含有量1,630ppmの特性を有していた。

- このポリマーを溶融温度290℃、滞留時間30秒で、射出成形機（日精樹脂工業：FN-1000-12A）を用いて成形板を射出成形した。得られた成形板は、ポリマー固有粘度が0.76、末端カルボキシル基濃度が12.0eq/ton、環状三量体の含有量が2,730ppmであった。このことから、この固相重合ポリマーは耐熱ペットボトルに使用可能なレベルにあることが明らかに

なった。

### <比較例 1>

#### (縮合工程)

実施例 1 で用いた高純度 B H E T 4 5 . 4 k g と、テレフタル酸 ( T P A ) 1  
5 2 . 7 k g および I P A 0 . 9 k g を混合し、出発原料としての B H E T を調製  
し (酸価 1 5 6 m g K O H / g、光学密度 0 . 0 0 5、イオン含有量 1 . 5 p p  
m、純度 7 6 . 2 重量%)、反応装置に仕込んだ。さらに、三酸化アンチモン 1 2 .  
0 g、酢酸コバルト 2 . 1 g およびリン酸トリメチル 6 . 8 g を反応装置に仕込  
み、系内の雰囲気窒素置換し、常圧下、ジャケット温度 2 6 0 ° C で副生する水  
10 を溜去させながら 6 0 分間エステル化反応 (オリゴマー化反応) を行った。得ら  
れたオリゴマーの平均重合度は約 5 であった。

#### (熔融重合工程)

次いで、該オリゴマーを重合装置に移し、内温を 2 3 5 ° C から 2 7 0 ° C に 7 5  
分かけて昇温させると共に、1 3 分かけて内圧を 4 0 k P a まで、続いて 5 0 分  
15 かけて 1 0 0 P a にまで減圧し、その後さらに 1 2 分かけて 4 0 P a 以下に減圧  
にして初期重合を行った。次いで、内温を 2 7 3 ° C に昇温し、内圧を 4 0 P a 以  
下に保持しながら 7 0 分間後期重合を行い、固有粘度 0 . 5 9 の P E T を得た。

#### (固相重合工程)

得られた P E T (プレポリマー) をペレットとし、窒素雰囲気中 1 3 5 ° C で 1  
20 0 時間保持して結晶化させた後、回転式固相重合装置に仕込み、ペレットを徐々  
に回転させながら 4 0 P a の真空下、2 1 5 ° C で 2 0 時間固相重合を行った。得  
られた固相重合ポリマーは、固有粘度 0 . 8 2、末端カルボキシル基濃度 2 4 .  
3 e q / t o n、D E G の含有量 2 . 5 モル%、ポリマーの色調 (b 値) 0 . 9、  
環状三量体の含有量 3 , 8 1 0 p p m の特性を有していた。

25 得られた固相重合ポリマーを使用して、実施例 1 の条件下に 2 9 0 ° C で成形し  
た。得られた成形板は、ポリマー固有粘度が 0 . 7 9、カルボキシル基濃度が 2  
9 . 7 e q / t o n、環状三量体の含有量が 4 , 0 9 0 p p m であった。このこ  
とから、この固相重合ポリマーは耐熱ペットボトルに使用できないレベルにある



ことが明らかになった。

### <比較例 2>

#### (縮合工程)

- TPA 43.3 kg と EG 23.8 kg の混合物を、予め 1.0 kg の BHE  
5 T を仕込み 250℃ の温度に保持したエステル化槽に 4 時間かけて順次供給した。供給終了後 1 時間かけてエステル化率 97% までエステル化反応（オリゴマー化反応）を進行させた。

#### (溶融重合工程)

- 次いで該反応物を溶融重合反応装置に移し、三酸化アンチモン 12.0 g、酢  
10 酸コバルト 2.1 g およびリン酸トリメチル 6.8 g を添加して 275℃、2 kPa の減圧下で 1 時間初期重合（溶融重合）を行い、続いて 50 Pa の減圧下、277℃ で 2 時間後期重合（溶融重合）を行い、固有粘度 0.58 の PET を得た。

#### (固相重合工程)

- 15 得られた PET（プレポリマー）をペレットとし、窒素雰囲気中 135℃ で 10 時間保持して結晶化させた後、回転式固相重合装置に仕込み、ペレットを徐々に回転させながら 40 Pa の真空下、215℃ で 22 時間固相重合を行った。得られた固相重合ポリマーは、固有粘度 0.83、末端カルボキシル基濃度 24.0 eq/ton、DEG の含有量 2.4 モル%、ポリマーの色調（b 値）-0.  
20 9、環状三量体の含有量 4,070 ppm の特性を有していた。

- 得られた固相重合ポリマーを使用して、実施例 1 の条件下に 290℃ で成形した。得られた成形板は、ポリマー固有粘度が 0.80、カルボキシル基濃度が 26.1 eq/ton、環状三量体の含有量が 4,350 ppm であった。このことから、この固相重合ポリマーは耐熱ペットボトルに使用できないレベルにある  
25 ことが明らかになった。

#### 産業上の利用可能性

本発明は、環状三量体の含有量の少ない成形用ポリエチレンテレフタレート、

- 特に耐熱ボトル用ポリエチレンテレフタレートを製造、使用する産業に有用である。さらに、出発原料として屑ポリエチレンテレフタレート、特にペットボトルのケミカルリサイクルで得られたピス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレートを用いると、PET to PETのリサイクル化を実現することができ、環境
- 5 にやさしい技術としてこれからの産業に有用である。

## 請求の範囲

1. 成形用ポリエチレンテレフタレートを製造する方法であって、
  - (1) イオン含有量が10 ppm以下、酸価が30 mg KOH/g以下であるビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートを縮合させて平均重合度4~10のオリゴマーとする縮合工程、
  - (2) 該オリゴマーを熔融重合させて固有粘度0.50~0.65のプレポリマーとする熔融重合工程、および
  - (3) 該プレポリマーのペレットを結晶化させてから190~230℃の温度で固相重合させ、固有粘度が0.65以上であるポリエチレンテレフタレートとする固相重合工程、からなる成形用ポリエチレンテレフタレートの製造方法。
2. 固相重合したポリエチレンテレフタレートの末端カルボキシル基濃度が10 eq/ton以下、環状三量体の含有量が2,000 ppm以下である、請求項1に記載の方法。
3. ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートの光学密度が0.000~0.010である、請求項1または2に記載の方法。
4. ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートの純度が95重量%以上である、請求項1~3のいずれか一項に記載の方法。
5. ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートが、該ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートの酸成分当り0.5~5モル%のイソフタル酸を含有する、請求項1~4のいずれか一項に記載の方法。
6. 縮合工程において、7~70 kPaの圧力、220~270℃の温度で縮

合させる請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。

7. 縮合工程において、重合触媒および安定剤の存在下で縮合させる、請求項1～6のいずれか一項に記載の方法。

5

8. プレポリマーの末端カルボキシル基濃度が10 eq/ton以下である、請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。

9. 熔融重合工程において、最終的に25～140 Paの圧力および270～290℃の温度で熔融重合させる請求項1～8のいずれか一項に記載の方法。

10

10. 成形用ポリエチレンテレフタレートであって、

(a) 固有粘度が0.65以上、

(b) 末端カルボキシル基濃度が10 eq/ton以下、

15 (c) 環状三量体の含有量が2,000 ppm以下であり、かつ

(d) 290℃で30秒熔融保持した後の環状三量体の含有量が3,500 ppm以下、

であることを特徴とする成形用ポリエチレンテレフタレート。

20. 11. 末端カルボキシル基濃度(b)が6 eq/ton以下である、請求項10に記載の成形用ポリエチレンテレフタレート。

12. 環状三量体の含有量(c)が1,000～1,800 ppmであり、290℃で30秒熔融保持した後の環状三量体の含有量(d)が2,500～3,

25 500 ppmである、請求項10に記載の成形用ポリエチレンテレフタレート。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014777

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08G63/80, C08G63/183

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08G63/00-63/91

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-47340 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 12 February, 2002 (12.02.02), Claim 1; Par. Nos. [0015], [0041], [0042], [0049] (Family: none)	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
22 October, 2004 (22.10.04)

Date of mailing of the international search report  
09 November, 2004 (09.11.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C08G 63/80、C08G 63/183

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C08G 63/00- 63/91

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2004年  
日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-47340 A (三菱化学株式会社) 2002.02.12、【請求項1】、段落【0015】、【0041】、【0042】、【0049】 (ファミリーなし)	1-12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
22.10.2004

国際調査報告の発送日

09.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
森川 聡

4J 9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456